

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年10月13日 (13.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/095480 A1

(51)国際特許分類⁷: C08F 285/00, C08L 33/12, 51/04

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/005685

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22)国際出願日: 2005年3月28日 (28.03.2005)

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(26)国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(30)優先権データ:
特願2004-098891 2004年3月30日 (30.03.2004) JP



(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南1丁目6番41号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 長坂俊夫 (NAGASAKA, Toshio) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 楊井寿美 (YANAI, Toshimi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 畠山宏毅 (HATAKEYAMA, Hiroki) [JP/JP]; 〒7390693

(54)Title: IMPACT RESISTANCE MODIFIER AND RESIN COMPOSITION

A1

(54)発明の名称: 耐衝撃性改質剤及び樹脂組成物

WO 2005/095480

(57)Abstract: Disclosed is a resin composition having excellent impact resistance and impact whitening resistance without deteriorating excellent transparency of a methacrylic resin. Specifically, an impact resistance modifier composed of a multilayered polymer having at least three layers, namely an innermost-layer of a polymer containing an alkyl methacrylate, an intermediate-layer of a polymer containing an alkyl acrylate, and an outer-layer of a polymer having a Tg of 20-80°C, wherein the polymer of the intermediate-layer has a mass-average particle size of 200-300 nm and the mass ratio among the three layers is within an appropriate range is blended into a methacrylic resin.

(57)要約: メタクリル樹脂が持つ、優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性と耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物を提供すること。アルキルメタクリレートを含む最内層重合体と、アルキルアクリレートを含む中間層重合体と、Tgが20～80°Cである外層重合体との3層を少なくとも有し、中間層重合体の質量平均粒子径が200～300nmであって、それぞれの層の質量比が適切な範囲内である多層構造重合体からなる耐衝撃性改質剤をメタクリル樹脂に配合する。

明 細 書

耐衝撃性改質剤及び樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、透明性、耐衝撃性及び耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物及びそれに用いる耐衝撃性改質剤に関する。

背景技術

[0002] メタクリル樹脂は透明性、耐候性、成形加工性に優れており、自動車部品、照明用品、各種パネル等に広く用いられている。しかし、一般にメタクリル樹脂は耐衝撃性が十分でないため、その用途が狭められている。

[0003] そこで、メタクリル樹脂の耐衝撃性を改良するために、特定の硬質一軟質一硬質の三層構造を基本構造とする多層構造グラフト共重合体を添加することにより、メタクリル樹脂等の硬質樹脂の耐衝撃性を向上させることが提案されている(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、この方法では、ある程度の耐衝撃性の改良は見られるものの、満足できるものではない。また、このような耐衝撃性改質剤により耐衝撃性を高めると、衝撃によって白化しやすくなる。したがって、耐衝撃性だけでなく耐衝撃白化性の改良も求められている。

[0004] 特定の構造を有する多層構造アクリル系重合体を用いることによって、耐衝撃性を維持して、耐衝撃白化性を向上させることが提案されている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、この方法では、耐衝撃白化性には改良が見られるものの、耐衝撃性についてはさらなる向上が求められている。

[0005] 上記の多層構造アクリル系重合体のような耐衝撃性改質剤を多量に使用すればより高い耐衝撃性及び耐衝撃白化性を実現することは可能であるが、そのようなメタクリル樹脂組成物の硬度は低下してしまうため実用性が低い。また、耐衝撃性改質剤を多量に使用するほど製造コストが高くなるため、上記のような耐衝撃性改質剤の添加量は少ないほど好ましく、少量で効率良く耐衝撃性及び耐衝撃白化性を改善できる耐衝撃性改質剤及びそれを用いた樹脂組成物が望まれている。

特許文献1:特公昭55-27576号公報

特許文献2:特開平10-338723号公報

非特許文献1:POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、メタクリル樹脂が持つ、優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性と耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物及びそれに用いる耐衝撃性改質剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らはこのような現状に鑑み銳意検討した結果、適切な組成からなる最内層重合体および中間層重合体と、適切な範囲のTgの外層重合体との3層を少なくとも有する多層構造重合体からなる耐衝撃性改質剤を、メタクリル樹脂に配合することで上記問題が解決することを見いだし本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は以下に示す多層構造グラフト共重合体からなる耐衝撃性改質剤である。このような本発明の耐衝撃性改質剤は、メタクリル樹脂が持つ、優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性と耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物を与えることができる。

[0009] 多層構造グラフト共重合体:

アルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレート40ー100質量%、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート0ー60質量%、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%からなる单量体混合物100質量部と、多官能单量体0.1ー10質量部とからなる单量体成分を重合して得られる最内層重合体(A)と、該最内層重合体(A)の存在下に、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート70ー90質量%、芳香族ビニル化合物10ー30質量%、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%からなる单量体混合物100質量部と、多官能单量体1ー3質量部とからなる单量体成分を重合して得られる中間層重合体(B)と、該中間層重合体(B)まで形成した重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレート50ー100質量%、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート0ー50質量%、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%からなる单量体成

分を重合して得られ、Tgが20～80°Cである外層重合体(C)とを有し、前記中間層重合体(B)まで形成した重合体の質量平均粒子径が200～300nmであり、前記最内層重合体(A)と前記中間層重合体(B)の質量比(A)/(B)が10/90～40/60であり、前記最内層重合体(A)および前記中間層重合体(B)の合計を100質量部としたときの前記外層重合体(C)が30～100質量部である多層構造グラフト共重合体。

[0010] また、本発明は、メチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂と、上記の耐衝撃性改質剤とを含有する樹脂組成物である。このような本発明の樹脂組成物は、メタクリル樹脂が持つ、優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物となる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、メタクリル樹脂が持つ、優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明をさらに詳しく説明する。

[0013] なお、本発明で言う重合体のTg(ガラス転移温度)とは、通常知られているFOXの式:

$$1/Tg = a_1/Tg_1 + a_2/Tg_2 + a_3/Tg_3 + \dots$$

に従い計算により求めたものであり、式中のTg₁、Tg₂およびTg₃は各重合体を形成させるのに用いた単量体成分に含まれる単量体を単独で重合した際に得られるそれぞれのホモポリマーのTgを表し、「POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION」(非特許文献1)に記載されている値を引用した。また、上記FOXの式中のa₁、a₂およびa₃は各重合体を形成させるのに用いた単量体成分に含まれる単量体のそれぞれの質量分率を表す。

[0014] 本発明の耐衝撃性改質剤は、最内層重合体(A)、中間層重合体(B)および外層重合体(C)の3層を少なくとも有する多層構造重合体からなるものであり、その多層構造重合体における各層は以下に示される組成からなる単量体成分によって構成される。

- [0015] 最内層重合体(A)は、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100質量% (好ましくは40～95質量%、より好ましくは50～70質量%)、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60質量% (好ましくは5～60質量%、より好ましくは30～50質量%)、および、その他の共重合可能な单量体0～20質量% (好ましくは0～10質量%)からなる单量体混合物100質量部と、多官能单量体0.1～10質量部 (好ましくは0.1～5質量%)とからなる单量体成分を重合して得られるものである。なお、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート100質量%からなるものも、便宜的に「单量体混合物」と呼ぶ。
- [0016] 单量体成分の組成を上述の各範囲内にすることにより優れた耐衝撃性及び透明性を持つ樹脂組成物が得られるようになる。特に、上記单量体混合物におけるアルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートの使用量が40質量%以上の場合に、高度な透明性を持つ樹脂組成物が得られる。
- [0017] アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。メチルメタクリレートを使用することが好ましい。
- [0018] また、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。n-ブチルアクリレートを使用することが好ましい。
- [0019] その他の共重合可能な单量体としては、上記の单量体と共に重合可能であれば特に制限されないが、例えはフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等の他、ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。ステレンを使用することが好ましい。なお、共重合可能な官能基を2以上有する单量体は以下に示す多官能单量体に分類し、その他の共重合可能な单量体には分類しないものとする。

- [0020] 多官能単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、アリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、フマル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレートを使用することが好ましい。
- [0021] 中間層重合体(B)は、最内層重合体(A)の存在下に、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート70ー90質量% (好ましくは75ー85質量%)、芳香族ビニル化合物10ー30質量% (好ましくは15ー25質量%)、および、その他の共重合可能な単量体0ー20質量% (好ましくは0ー10質量%)からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体1ー3質量部 (好ましくは1. 5ー2. 5質量部)とからなる単量体成分を重合して得られるものである。
- [0022] 単量体成分の組成を上述の各範囲内にすることにより優れた耐衝撃性と耐衝撃白化性とを持つ樹脂組成物が得られるようになる。特に、上記単量体混合物におけるアルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレートの使用量が70質量%以上90質量%以下の場合に、高度な耐衝撃性と透明性とを持つ樹脂組成物が得られる。
- [0023] アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレートとしては、上述した多層構造グラフト共重合体の最内層重合体(A)に用いられる単量体の例としてあげたものと同様のものが使用できる。n-ブチルアクリレートを使用することが好ましい。
- [0024] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。スチレンを使用することが好ましい。
- [0025] その他の共重合可能な単量体としては、フェニルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等があげられる。なお、共重合可能な官能基を2以上有する単量体は以下に示す多官能単量体に分類し、その他の共重合可能な単量体には分類しないものとする。
- [0026] 多官能単量体としては、上述した多層構造グラフト共重合体の最内層重合体(A)

に用いる单量体の例としてあげたものと同様のものが使用できる。これらは単独でまた2種以上を組み合わせて用いることができる。1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレートを使用することが好ましい。

- [0027] 外層重合体(C)は、上述した中間層重合体(B)まで形成した重合体の存在下、より正確に表現すれば最内層重合体(A)および中間層重合体(B)を含んでなる重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレート50ー100質量%(好ましくは60ー85質量%)、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート0ー50質量%(好ましくは15ー40質量%)、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%(好ましくは0ー10質量%)からなる单量体成分を重合して得られるものである。また、この单量体成分を重合した時のTgが20ー80°Cである必要がある。好ましくは30ー70°Cである。Tgが20°C以上の場合に、粉体として回収する際にプロッキングすることなく、取り扱い性の良好な粉体が得られる。一方、80°C以下の場合に、高度な耐衝撃性を持つ樹脂組成物が得られる。
- [0028] アルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレートとしては、上述した内層重合体(A)に用いるアルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレートと同様のものが使用できる。メチルメタクリレートを使用することが好ましい。
- [0029] アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレートとしては、上述した内層重合体(A)に用いるアルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレートの例としてあげたものと同様のものが使用できる。n-ブチルアクリレートを使用することが好ましい。
- [0030] また、その他の共重合可能な单量体としては、上述した中間層重合体(B)に用いる芳香族ビニル化合物及びその他の共重合可能な单量体の例としてあげたものと同様のものが使用できる。
- [0031] また、これらの单量体成分の重合、特に外層重合体(C)を得るための单量体成分の重合では、マトリックス樹脂(例えば、メタクリル樹脂)との相溶性、流動性、耐衝撃性を良好にするためにアルキルメルカプタン等の連鎖移動剤を用いることが好ましい。アルキルメルカプタンとしては、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等があげられ、用いられる单量体成 分100質量部に対して、好ましくは0.1ー2質量部用いる。

- [0032] 多層構造グラフト共重合体の中間層重合体(B)まで形成した重合体の質量平均粒子径は200～300nmであり、より好ましくは230～260nmである。中間層重合体(B)まで形成した重合体の質量平均粒子径が200nm以上の場合に樹脂組成物の耐衝撃性が十分なものとなり、300nm以下の場合に透明性に優れた樹脂組成物が得られる。
- [0033] 最内層重合体(A)と中間層重合体(B)の質量比(A)/(B)は10/90～40/60であり、より好ましくは15/85～25/75である。最内層重合体(A)の質量比率が10以上の場合には樹脂組成物の耐衝撃白化性が十分なものとなり、40以下の場合には樹脂組成物の衝撃性が十分なものとなる。
- [0034] 多層構造グラフト共重合体の中間層重合体(B)まで形成した重合体を100質量部としたときの外層重合体(C)は30～100質量部であり、より好ましくは50～80質量部である。30質量部以上100質量部以下の場合に樹脂組成物の耐衝撃性が十分なものとなる。
- [0035] なお、多層構造グラフト共重合体の各層の重合体の質量は、最内層重合体(A)については単量体混合物の質量、中間層重合体(B)については単量体混合物の質量、外層重合体(C)については単量体成分の質量の総和として算出する。
- [0036] 本発明における多層構造グラフト共重合体は、最内層重合体(A)と中間層重合体(B)と外層重合体(C)以外に、それぞれの層の間の少なくとも一方に他の層を有する構造であってもよい。
- [0037] 本発明では、上記単量体成分を乳化重合することにより、それぞれ多層構造グラフト共重合体のラテックスを得、そこから多層構造グラフト共重合体を回収することができる。乳化重合は公知の方法にしたがって行えばよい。
- [0038] 乳化重合に用いる乳化剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれの乳化剤も使用できるが、特にアニオン系の乳化剤が好ましい。アニオン系の乳化剤としてはオレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のスル

ホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩等があげられる。

- [0039] 乳化剤の量は、使用する乳化剤、単量体成分の種類や配合比、重合条件によって適宜決めればよいが、通常、単量体成分100質量部に対して0.1質量部以上、特に0.5質量部以上であることが好ましい。また、重合体への残存量を抑えるため、単量体成分100質量部に対して10質量部以下、特に5質量部以下であることが好ましい。
- [0040] 多層構造グラフト共重合体の各層を形成するための重合反応に用いる重合開始剤には特に限定されないが、例えば、ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸化合物；過塩素酸化合物；過ホウ酸化合物；過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレドックス系開始剤などが挙げられる。これらのラジカル重合開始剤の添加量は、用いるラジカル重合開始剤や単量体成分の種類や配合比によって異なるが、通常、単量体成分100質量部に対して0.01～10質量部程度である。
- [0041] 多層構造グラフト共重合体の製造において、単量体成分及び重合開始剤等は、一括添加法、分割添加法、連続添加法、モノマー添加法、エマルジョン添加法等各種の方法で添加することができる。反応を円滑に進めるために反応系を窒素置換する、残存単量体を除去するために反応終了後に必要に応じて選択した触媒を添加するなどの方法をとってもよい。また、各層を形成する重合を行う際には、pH調整剤や酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を共存させることができる。
- [0042] このようにして得られる多層構造グラフト共重合体のラテックス中の固形分の量は、重合体の生産性を高くするために、10質量%以上、特に30質量%以上であることが好ましい。また、ラテックス中の固形分の量は、ラテックスの安定性を損なわないとめに、60質量%以下、特に50質量%以下であることが好ましい。
- [0043] 上記のラテックスから多層構造グラフト共重合体を回収する方法としては、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等の各種の方法を用いることができる。製造コ

ストおよび得られる製品の物性を考えると、酸凝固法あるいは塩凝固法によって回収することが好ましい。塩凝固法で用いる回収剤としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、酢酸カルシウムなどの無機塩が挙げられるが、回収される多層構造グラフト共重合体を耐衝撃性改質剤として用いた樹脂組成物を成形して得られる成形物の着色を抑えるためには酢酸カルシウムが特に好ましい。これらは通常水溶液として使用される。回収剤水溶液の濃度は0.1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましい。濃度が低すぎると安定して多層構造グラフト共重合体を回収できない場合があり、濃度が高すぎると回収した多層構造グラフト共重合体に多量の回収剤が残存して、着色が大きくなるなどの成形物の性能を低下させることがあり望ましくない。多層構造グラフト共重合体のラテックスを回収剤と接触させると、粒子径の小さい硬質重合体のラテックスを共存させると回収した多層構造グラフト重合体がブロッキングしにくくなり、取り扱い性が良くなる。ラテックスを回収剤水溶液に接触させるとの温度は30℃～100℃が好ましい。析出した多層構造グラフト共重合体は各種の方法で洗浄、脱水、乾燥される。乾燥した多層構造グラフト共重合体に、シリカゲル微粒子などの滑剤を添加すると、多層構造グラフト重合体がブロッキングしにくくなり、取り扱い性が良くなる。

- [0044] 本発明の樹脂組成物は、メチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂と、上記の多層構造重合体からなる耐衝撃性改質剤とを含有するものである。このような樹脂組成物は、メタクリル樹脂が持つ、優れた透明性、硬度を損なうことなく、耐衝撃性に優れたものとなる。
- [0045] メタクリル樹脂と耐衝撃性改質剤との混合割合は用途により異なるが、メタクリル樹脂と耐衝撃性改質剤との質量比が90／10～20／80であることが好ましい。耐衝撃性改質剤の質量比率を10以上とすることで、耐衝撃性をより十分なものにすることが可能となり、80以下とすることで、射出成形等の成形が容易な流動性を確保でき、かつ、成形品の外観(透明性など)がより優れたものとなる。より好ましくは、メタクリル樹脂と耐衝撃性改質剤との質量比が80／20～30／70である。
- [0046] 本発明で使用するメチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂は、メチルメタクリレート50～100質量%、および、その他のビニルまたはビニリデン単量体0

～50質量%からなる単量体成分の重合体であることが好ましい。その他のビニルまたはビニリデン単量体としては、例えば、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルアクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。上記単量体成分中のメタクリル酸メチルの含有量は、80～99質量%であることが好ましい。

- [0047] 本発明の樹脂組成物は、上述した、メタクリル樹脂と多層構造グラフト共重合体とを所定の配合比でブレンドすることにより得られる。
- [0048] 本発明の樹脂組成物には、上述した、メタクリル樹脂、多層構造グラフト共重合体以外に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、顔料、染料等を含んでいても良い。

実施例

- [0049] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を、ヘイズ%以外の「%」は「質量%」をそれぞれ表す。多層構造グラフト共重合体、および樹脂組成物の諸特性は、次の方法に従って実施した。

[0050] [質量平均粒子径]

多層構造グラフト共重合体における中間層重合体(B)まで形成した重合体の質量平均粒子径は、以下のように測定を行った。得られたラテックスを蒸留水で希釈して固形分濃度約3%の希釈ラテックスとし、その0.1mlを試料として、米国MATEC社製CHDF2000型粒度分布測定装置を用い、流速1.4ml/min、圧力約2.76MPa(約4000psi)、温度35°Cの条件下で測定した。測定では、粒子分離用キャピラリーカートリッジおよびキャリア液を用い、液性はほぼ中性にした。なお、測定前には、米国DUKE社製の粒子径既知の単分散ポリスチレンを標準粒子径物質とし、0.02 μ mから0.8 μ mの合計12点の粒子径を測定して、検量線を作成した。

[0051] [樹脂組成物の評価]

得られた樹脂組成物を下記の条件で射出成形した後、諸特性を測定した。

装置：日精樹脂(株)製PS-60E型(商品名)射出成形機

シリンダー温度：260°C

試験片サイズ：127mm×12.7mm×6.35mm厚(アイソット衝撃強度測定用)

100mm×50mm×2mm厚(ヘイズ測定用)

[アイソット衝撃強度の測定]

ASTM-D-256に準拠して測定した。

[0053] [ヘイズの測定](透明性の評価)

2mm厚の平板状試験片を用い、ASTM-D1003に準拠し、ヘイズ値の測定を行った。

[耐衝撃白化性の評価]

デュポン式衝撃試験機(東洋精機製作所製、商品名:H-100)を用いて、擊芯受台径:16.2mm、擊芯突端径:12.7mm、錘:1kg、落下高さ:50cmの条件で試験片に衝撃を与え、衝撃試験の後に24時間経過した時の外観を目視で観察した。

○:白化しない、または白化の度合いが極めて小さい。

×:白化する。

[0054] なお、適宜、以下の略語を用いた。

FE:硫酸第1鉄

EDTA:エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

SFS:ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート

MMA:メチルメタクリレート

ST:スチレン

BA:n-ブチルアクリレート

AMA:アリルメタクリレート

13BD:1,3-ブタンジオールジメタクリレート

MA:メチルアクリレート

TBH:t-ブチルハイドロパーオキサイド

CHP:クメンハイドロパーオキサイド

NA:下記の乳化剤

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩:フォスファノールRS-610

NA、商品名、東邦化学(株)製)

nOM:n-オクチルメルカプタン

メタクリル樹脂(AP-1) : アクリペットV(商品名、三菱レイヨン(株)製)

メタクリル樹脂(AP-2) : アクリペットSV(商品名、三菱レイヨン(株)製)

[0055] <実施例1>

[多層構造グラフト共重合体(1)の製造]

攪拌機、還流冷却器、窒素吹き込み口、単量体追加口、温度計を備えた5口プラスコに、以下の成分1を入れた。

(成分1)

脱イオン水 190部

SFS 0. 4部

FE $4. 2 \times 10^{-5}$ 部

EDTA $1. 3 \times 10^{-4}$ 部

[0056] 次に、系を混合攪拌下、窒素置換しながら80°Cに昇温し、下記の組成の混合物(a-1)の1/10を投入し、80°Cに保ったまま15分保持した。次に(a-1)の残りを50分(0. 34部/分)かけて投入し、80°Cに保ったまま1時間保持して、最内層重合体の重合を完結させた。得られたラテックス(A-1)の重合率(未反応の単量体をガスクロマトグラフィーで測定、以下同様)は99%以上であった。

(混合物(a-1))

MMA 11. 15部

ST 0. 85部

BA 8. 00部

13BD 0. 60部

AMA 0. 075部

TBH 0. 035部

NA 0. 72部

[0057] 引き続き、SFS 0. 27部を脱イオン水 5. 0部に溶解したものを、上記ラテックス(A-1)に加えて、15分間保持した後、下記の組成の混合物(b-1)を4時間かけて滴下し(0. 35部/分)、2時間保持して中間層重合体の重合を完結させた。得られたラテックス(B-1)の重合率は99%以上で、中間層重合体まで形成した重合体の質量平均

粒子径は235nmであった。

(混合物(b-1))

ST	14. 0部
BA	66. 0部
13BD	0. 20部
AMA	1. 40部
CHP	0. 23部
NA	1. 50部

[0058] 引き続き、SFS0. 23部を脱イオン水5. 0部に溶解したものを、上記ラテックス(B-1)に加えて、15分間保持した後、下記の組成の混合物(c-1)を2時間20分かけて滴下し(0. 50部／分)、1時間保持して外層重合体の重合を完結させた。得られた最終ラテックス(C-1)の重合率は99%以上であった。外層重合体のTgを表2に示した。

(混合物(c-1))

MMA	41. 8部
BA	15. 0部
ST	3. 2部
TBH	0. 10部
nOM	0. 12部

[0059] 続いて、ステンレス製の容器に回収剤水溶液として1. 5%酢酸カルシウム水溶液300部を仕込み、混合攪拌下60°Cに昇温して前記ラテックス(C-1)300部を10分間にわたって連続的に添加した。その後90°Cに昇温して5分間保持した。室温まで冷却し、脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水(1300G、3分間)でろ別して湿潤状の樹脂を得、75°Cで48時間乾燥させて白色粉体状の多層構造グラフト共重合体(1)を得た。

[0060] [表1]

種類	成分1 (部)	多層構造グラフト共重合体の組成												c-1(部)									
		NA	MMA	ST	BA	13BD	AMA	TBH	NA	ST	BA	13BD	AMA	CHP	TBH	NA	MMA	BA	MMA	ST	MA	TBH	NA
実施例1 (1)	0.00	11.15	0.85	8.00	0.60	0.075	0.035	0.72	14.0	66.0	0.20	1.40	0.23	0.00	1.50	41.8	15.0	3.2	0.0	0.10	0.00	0.12	
実施例2 (2)	0.00	22.30	1.70	16.00	1.20	0.150	0.070	1.44	10.5	49.5	0.15	1.05	0.17	0.00	1.12	57.0	6.0	0.0	3.0	0.10	0.00	0.18	
実施例3 (3)	0.00	11.15	0.85	8.00	0.60	0.075	0.035	0.60	14.8	65.2	0.20	1.40	0.00	0.24	1.50	53.1	14.0	2.9	0.0	0.11	0.00	0.29	
実施例4 (4)	0.00	11.15	0.85	8.00	0.60	0.075	0.035	0.60	14.8	65.2	0.20	1.40	0.00	0.24	1.50	57.4	10.5	2.1	0.0	0.11	0.00	0.29	
実施例5 (5)	0.00	13.94	1.06	10.00	0.75	0.094	0.044	0.90	13.1	61.9	0.19	1.31	0.21	0.00	1.41	39.5	24.2	5.3	0.0	0.12	0.00	0.14	
実施例6 (6)	0.00	13.94	1.06	10.00	0.75	0.094	0.044	0.75	13.9	61.1	0.19	0.86	0.00	0.22	1.40	48.0	17.3	3.7	0.0	0.10	0.46	0.29	
比較例1 (7)	0.00	22.30	1.70	16.00	1.20	0.150	0.070	1.52	10.5	49.5	0.15	1.05	0.00	0.17	0.96	57.0	0.0	0.0	3.0	0.10	0.00	0.18	
比較例2 (8)	0.00	13.94	1.06	10.00	0.75	0.094	0.044	0.75	13.9	61.1	0.00	0.67	0.00	0.23	1.41	48.0	18.8	4.1	0.0	0.11	0.50	0.31	
比較例3 (9)	0.00	11.15	0.85	8.00	0.60	0.075	0.035	0.60	14.8	65.2	0.20	1.40	0.00	0.24	1.50	36.4	32.2	1.4	0.0	0.11	0.00	0.29	
比較例4 (10)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.00	18.5	81.5	0.00	1.10	0.00	0.30	2.40	56.6	10.4	2.1	0.0	0.10	0.46	0.29	
比較例5 (11)	0.10	11.15	0.85	8.00	0.60	0.075	0.035	0.32	14.0	66.0	0.20	1.40	0.23	0.00	1.28	41.8	15.0	3.2	0.0	0.10	0.00	0.12	
比較例6 (12)	0.00	11.15	0.85	8.00	0.60	0.075	0.035	0.14	14.0	66.0	0.20	1.40	0.23	0.00	0.56	41.8	15.0	3.2	0.0	0.10	0.00	0.12	

※成分1の他の成分は明細書に記載の通り

[0061] [表2]

種類	多層構造グラフト共重合体の組成			Bの 質量平均 粒子径 nm	重合結果
	(a-1) (b-1) / (b-1)	(b-1)の 多官能单量體 体量			
	°C	(b-1)の单量體 混合物100当たり			
実施例1	(1)	47	20/80	2.00	100/60 235
実施例2	(2)	77	40/60	2.00	100/66 270
実施例3	(3)	57	20/80	2.00	100/70 236
実施例4	(4)	68	20/80	2.00	100/70 237
実施例5	(5)	28	25/75	2.00	100/69 220
実施例6	(6)	47	25/75	1.40	100/69 225
比較例1	(7)	99	40/60	2.00	100/60 240
比較例2	(8)	44	25/75	0.89	100/70.9 215
比較例3	(9)	10	20/80	2.00	100/70 235
比較例4	(10)	68	0/100	1.10	100/69.1 245
比較例5	(11)	47	20/80	2.00	100/60 155
比較例6	(12)	47	20/80	2.00	100/60 336

[0062] <実施例7>

[耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価]

次に多層構造グラフト共重合体(1)400部、および、メタクリル樹脂(AP-1)600部の混合物を外形30mm φの2軸スクリュー型押し出し機((株)池貝製PCM-30型(商品名)、L/D=25)を使用し、シリンダー温度230°C~260°C、ダイ温度260°Cで溶融混練して、[メタクリル樹脂(AP-1)]/[多層構造グラフト共重合体(1)]=60/40(質量比)、となる樹脂組成物のペレットを作製した。続いて、このペレットを用いて成形体を作製し、アイソット衝撃強度、ヘイズ等の物性を評価し、結果を表3に示した。

[0063] [表3]

マトリクス樹脂	多層構造 グラフト 共重合体	物性値				
		種類	質量部	アイソジット 衝撃強度 J/m	ヘイス %	
種類	質量部	質量部	J/m	%	目視	
実施例7	AP-1	60	(1)	40	63	0.6
実施例8	AP-1	60	(2)	40	50	0.8
実施例9	AP-1	60	(3)	40	57	0.4
実施例10	AP-1	60	(4)	40	55	0.4
実施例11	AP-1	60	(5)	40	54	0.6
実施例12	AP-1	60	(6)	40	55	0.6
比較例7	AP-1	60	(7)	40	41	0.5
比較例8	AP-1	60	(8)	40	53	0.4
実施例13	AP-2	60	(1)	40	61	0.6
比較例9	AP-2	60	(10)	40	64	0.9
比較例10	AP-2	60	(12)	40	68	1.6
実施例14	AP-2	75	(1)	25	37	0.4
比較例11	AP-2	75	(11)	25	25	0.5

[0064] <実施例2～6、比較例1～6>

[多層構造グラフト共重合体(2)～(12)の製造]

各原材料の添加量を表1のように変更した以外は、実施例1に示した多層構造グラフト共重合体(1)を製造する方法と同様にして、多層構造グラフト共重合体(2)～(12)を得た。また、中間層重合体の質量平均粒子径、外層重合体のTgを表2に示した。なお多層構造グラフト共重合体(9)は凝固回収時に凝集してしまい、粉体として回収することができなかった。

[0065] <実施例7～14、比較例7～11>

[耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価]

得られた多層構造グラフト共重合体を用いて実施例1と同様の方法で、[メタクリル樹脂(AP-1)または(AP-2)]/[多層構造グラフト共重合体(1)～(8)または(10)～(12)]=60/40または75/25(いずれも)質量比となる樹脂組成物のペレットを作製し、物性評価を行い、結果を表3に示した。

[0066] 以上のように、本発明の構成を満たす耐衝撃性改質剤は透明性を損なうことなく耐衝撃性及び耐衝撃白化性の向上効果が高いことが分かった。また、その耐衝撃性改質剤を用いた樹脂組成物は耐衝撃性が高く、透明性、耐衝撃白化性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の樹脂組成物は、透明性、耐衝撃性、耐衝撃白化性、耐候性、成形加工性に優れており、自動車部品、照明用品、各種パネル等に広く用いることができる。

請求の範囲

- [1] アルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレート40ー100質量%、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート0ー60質量%、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%からなる单量体混合物100質量部と、多官能单量体0.1ー10質量部とからなる单量体成分を重合して得られる最内層重合体(A)と、該最内層重合体(A)の存在下に、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート70ー90質量%、芳香族ビニル化合物10ー30質量%、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%からなる单量体混合物100質量部と、多官能单量体1ー3質量部とからなる单量体成分を重合して得られる中間層重合体(B)と、該中間層重合体(B)まで形成した重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1ー4のアルキルメタクリレート50ー100質量%、アルキル基の炭素数が1ー8のアルキルアクリレート0ー50質量%、および、その他の共重合可能な单量体0ー20質量%からなる单量体成分を重合して得られ、Tgが20ー80°Cである外層重合体(C)とを有し、前記中間層重合体(B)まで形成した重合体の質量平均粒子径が200ー300nmであり、前記最内層重合体(A)と前記中間層重合体(B)の質量比(A)/(B)が10/90ー40/60であり、前記最内層重合体(A)および前記中間層重合体(B)の合計を100質量部としたときの前記外層重合体(C)が30ー100質量部である多層構造グラフト共重合体からなる耐衝撃性改質剤。
- [2] メチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂と、請求項1に記載の耐衝撃性改質剤とを含有する樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F285/00, C08L33/12, 51/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F285/00, C08L33/12, 51/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-71437 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text (Family: none)	1
Y		2
X	JP 2003-105023 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text & WO 2003/29305 A1 & EP 1436333 A1 & US 2005-049332 A1	1
Y		2
X	JP 8-245854 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Full text (Family: none)	1, 2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2005 (21.06.05)Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005685

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-17654 A (Kaneka Corp.) , 26 January, 1993 (26.01.93) , Full text (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ C08F285/00, C08L33/12, 51/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ C08F285/00, C08L33/12, 51/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-71437 A (株式会社クラレ) 1999. 03.	1
Y	16, 全文 (ファミリーなし)	2
X	J P 2003-105023 A (呉羽化学工業株式会社) 2003. 04. 09, 全文	1
Y	&WO 2003/29305 A1 &E P 1436333 A1 &U S 2005-049332 A1	2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 06. 2005

国際調査報告の発送日

12. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

4 J

8620

橋本 栄和

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	J P 8-245854 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
Y	J P 5-17654 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 0 1. 26, 全文 (ファミリーなし)	1, 2